

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PRODUCTION OF SOFT POLYURETHANE FOAM

Patent number: JP56067330
Publication date: 1981-06-06
Inventor: SAKAI SEIJIRO; others: 01
Applicant: MITUI TOATSU CHEM INC
Classification:
- **international:** C08G18/14; C08G18/48; C08G18/63
- **european:**
Application number: JP19790143262 19791107
Priority number(s):

Abstract of JP56067330

PURPOSE: To obtain titled foam whose starting urethane solution shows good metal mold temperature characteristics, by producing the foam from a specified polyhydroxy compound, a polyisocyanate, a blowing agent, a foam stabilizer and a catalyst.

CONSTITUTION: A soft polyurethane foam is produced from a polyhydroxy compound, a polyisocyanate, a blowing agent, a foam stabilizer, adjuvants and a polyhydroxy compound. Said polyhydroxy compound comprises (A) a polyether-polyol, OH value 35-65mgKOH/g, ethylene oxide content 50-85wt%, and/or a polymer polyol obtained by grafting an ethylenically unsaturated monomer onto the polyether-polyol, (B) a polyether-polyol, OH value 27-45mgKOH/g, terminal primary OH content $\leq 75\text{mol}\%$, etc. and (C) a polyetherpolyol, OH value 45-65mgKOH/g, ethylene oxide content $\leq 25\text{wt}\%$, terminal primary OH content $\geq 50\text{mol}\%$, etc., in a weight ratio, (A):(B):(C) of 40:40:20-85:10:5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—67330

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 18/14
18/48
18/63

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
7016—4 J
7016—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)6月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 軟質ポリウレタンフォームの製造方法

⑯ 発明者 梶谷登

横浜市港南区下永谷町2510の1

⑰ 特 願 昭54—143262

⑰ 出 願 人 三井日曹ウレタン株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)11月7日

東京都港区虎ノ門三丁目8番21

⑲ 発明者 境誠二郎

号

横浜市戸塚区飯島町2882

明 細 書

1. 発明の名称

軟質ポリウレタンフォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート、発泡剤、気泡安定剤、触媒及びその他の添加剤から軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、ポリヒドロキシ化合物として、

(A) 水酸基価 35～65 mEqKOH/g、エチレンオキサイド含有量 50～85 重量パーセントのポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール、

(B) 水酸基価 27～45 mEqKOH/g、末端1級水酸基 75 モルパーセント以下のポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール、

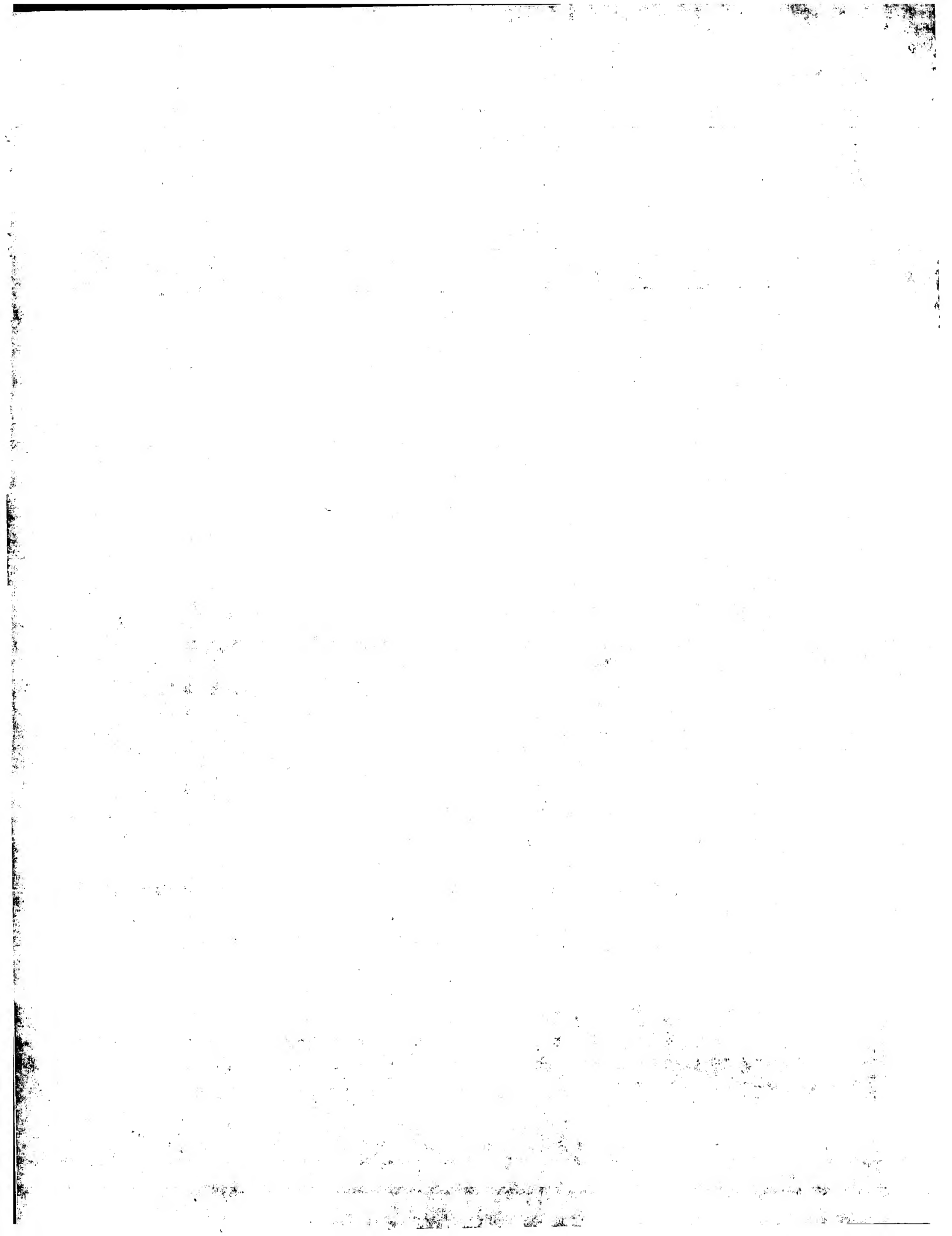
(C) 水酸基価 45～65 mEqKOH/g、エチレ

ンオキサイド含有量 25 重量パーセント以下、末端1級水酸基 50 モルパーセント以上のポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール
を(A):(B):(C)が重量比で 40:40:20～85:10:5 の割合で用いることを特徴とする注型用軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はモールド発泡におけるウレタン原液注入時の金型温度特性及び難燃性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

現状では軟質ホットモールドフォームをワンショット法で製造する場合、あらかじめ 35～45℃に調整された金型にウレタン原液を注入し発泡を行なわしめ、炉内で硬化反応させた後に脱型して製品を得ている。軟質ホットモールドフォーム製造ライン上の金型はフォーム化に適した金型温



度に調整するのに水及び／又は空気を用いて冷却する必要がある。

すなわち、通常の軟質ホットモールドフォームの製造においては、ウレタン原液注入時の金型温度が35～45℃に調整されていなければならない。例えば35℃未満の場合、硬化不足が生じたり、また45℃を超える場合はフォーム表面スキナ下が荒れたり、フォーム内部に亀裂が生じたりして、正常なフォーム体を得がたいのが現状である。従って、ウレタン原液注入時の金型温度が45℃以上であっても良好なフォーム体が安定して得られるならばフォーム製造ラインにおけるフォーム脱型後の金型冷却工程が大巾に省かれること（これをウレタン原液注入時金型温度特性が良いという）になり、工業的意義が大きい。

本発明者らは、ウレタン原液注入時の金型温度が45℃以上であっても良好なフォーム体を得られ、かつ難燃性を有する軟質ポリウレタンフォームを得るべく鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち本発明は、

-3-

上のポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール

を(A)：(B)：(C)が重量比で40：40：20～85：10：5の割合で用いることを特徴とする注型用軟質ポリウレタンフォームの製造方法。」

である。

本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物のうち(A)成分はグリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン等のトリオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トルエンジアミン等の4価の活性水素を有する化合物にエチレンオキシドとプロピレンオキシド又はブチレンオキシドをブロックあるいはランダムに付加重合せしめてエチレンオキシド含有量を50～85重量パーセント、好ましくは60～80重量パーセントとした水酸基価35～65のポリエーテルポリオールである。エチレンオキシド含有

-5-

「1. ポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート、発泡剤、気泡安定剤、触媒及びその他の添加剤から軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、ポリヒドロキシ化合物として、

(A) 水酸基価35～65 m^gKOH/g、エチレンオキシド含有量50～85重量パーセントのポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール、

(B) 水酸基価27～45 m^gKOH/g、末端1級水酸基75モルパーセント以下のポリエーテルポリオール及び／又はそのポリエーテルポリオールにエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させて得られるポリマーポリオール、

(C) 水酸基価45～65 m^gKOH/g、エチレンオキシド含有量25重量パーセント以下、末端1級水酸基50モルパーセント以

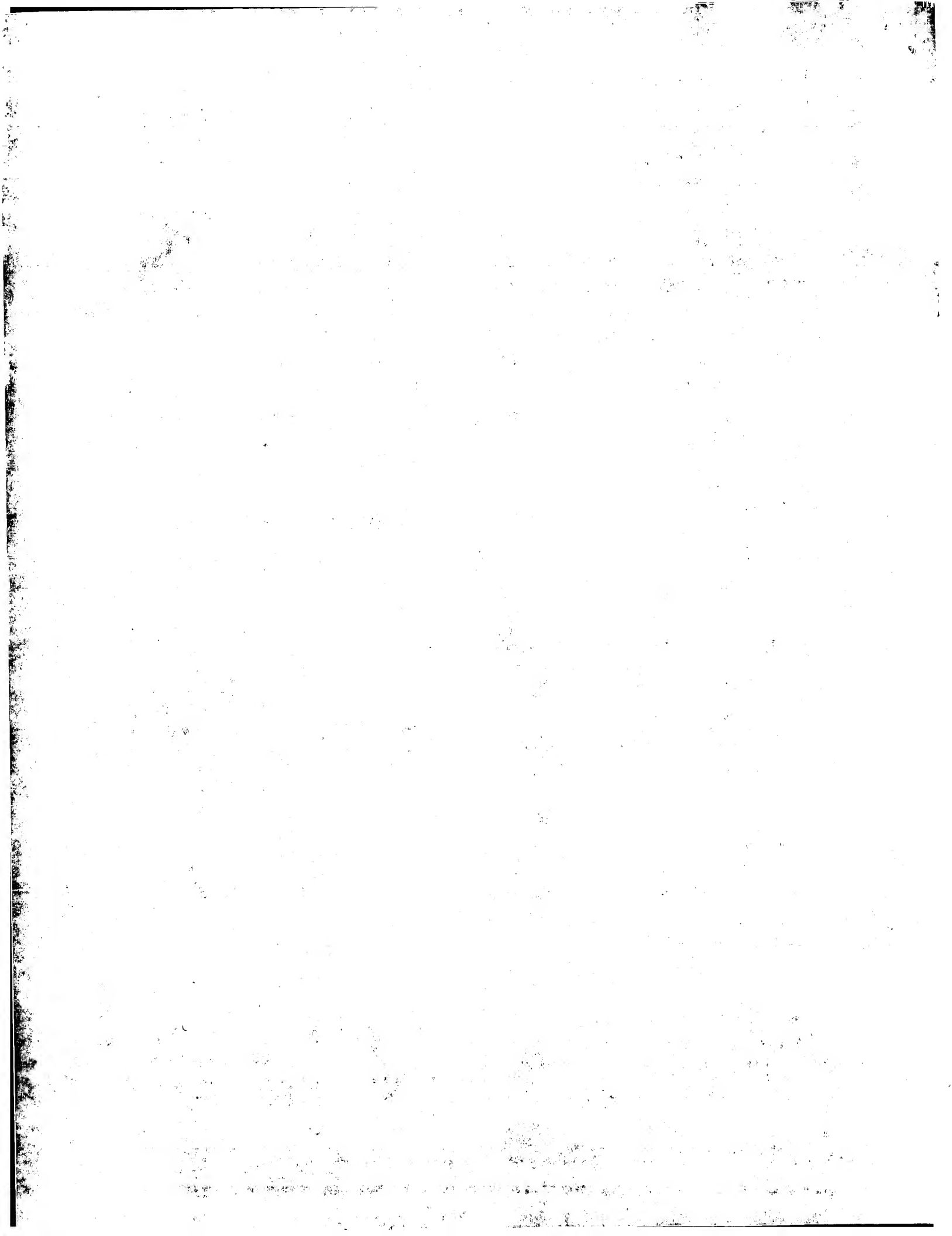
-4-

量が50重量パーセント未満の場合、(A)成分以外のポリヒドロキシ化合物との組み合わせから通気性に乏しいフォーム体を得られ、85重量パーセントを超えると発泡の途中でフォームは崩壊してしまう。また水酸基が35 m^gKOH/g未満か、65 m^gKOH/gを超えるとときにはフォームは発泡途中で崩壊してしまう。

本発明に用いられる(B)成分および(C)成分はグリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、^{ソルビトール、}ペンタエリスリトール、^{乳糖等の}多官能ポリオール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレンジアミン、トルエンジアミン等のポリアミン類を開始剤として得られる。

このうち(B)成分は前記開始剤にプロピレンオキシド、エチレンオキシドを付加重合せしめて末端1級水酸基75モルパーセント以下、水酸基価27～45 m^gKOH/gとして得られるものである。末端1級水酸基が75モルパーセントを超えるとフォームは独立気泡性の強いものとなり実用性に

-6-



乏しい。また、水酸基価が27 mEqKOH/g未満か、45 mEqKOH/gを超えると発泡途中でフォームは崩壊してしまうか、セルが粗大なフォームしか得られない。

(C)成分は、前記開始剤にプロピレンオキシド、エチレンオキシドをブロックまたはランダムに付加重合せしめて、エチレンオキシド含有量25重量パーセント以下に、末端水酸基を50モルパーセント以上にしたものである。エチレンオキシド含有量が25重量パーセントを超える又は/および末端1級水酸基が50モルパーセント未満のフォームは発泡途中で崩壊してしまう。また水酸基価が45 mEqKOH/g未満、また65 mEqKOH/gを超えると独立気泡性の強い柔らかい実用性に乏しいフォームしか得られない。

ポリヒドロキシ化合物(A)/(B)/(C)の使用量としては、重量比で40:40:20~85:10:5、好ましくは60:25:15~80:10:10を用いる。上記3種のポリヒドロキシ化合物の使用範囲が、本発明の特定範囲をはずれると独立気

-7-

2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートまたは2, 4-体/2, 6-体が80/20、65/35(いずれも重量比)のものが、単独または混合して使用される。

本発明における発泡剤、気泡安定剤、発泡触媒は当業者に公知のものが使用できる。発泡剤としては、例えば、水、モノフルオロトリクロロメタン、ジフルオロジクロロメタン、メチレンクロリド等が用いられる。気泡安定剤としては、軟質ポリウレタンフォーム用として当業者に公知のシリコン整泡剤が用いられる。発泡触媒としては、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルモルフォリン等のアミン系化合物又はスタナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート等の有機スズ化合物が用いられる。

その他、必要に応じて難燃剤、可塑剤等の添加物も使用される。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下部は重量部を示す。

-9-

泡性の強い柔らかいフォームまたは粗大セルのフォームが得られ、実用性に乏しいかあるいは発泡途中でフォームは崩壊してしまう。

なお、ポリヒドロキシ化合物(A)、(B)、(C)として、(A)、(B)、(C)のポリエーテルポリオールそれぞれにエチレン性不飽和モノマーをフリーラジカル触媒存在下にグラフト重合せしめたポリマーポリオールを(A)、(B)、(C)それぞれの一部又は全量として使用することもできる。このとき^{エチレン性不飽和}モノマーの使用量は、該ポリヒドロキシ化合物に対して5~50重量パーセントが用いられる。また、フリーラジカル触媒としては、メチルエチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物^{エチレン性不飽和}が用いられ、その使用量は^{エチレン性不飽和}モノマー使用量に対して3~20重量パーセントが用いられる。また、エチレン性不飽和モノマーとしてはスチレン、アクリロニトリル及びこれらの混合物が用いられる。

本発明におけるポリイソシアネートとしては、

-8-

実施例1

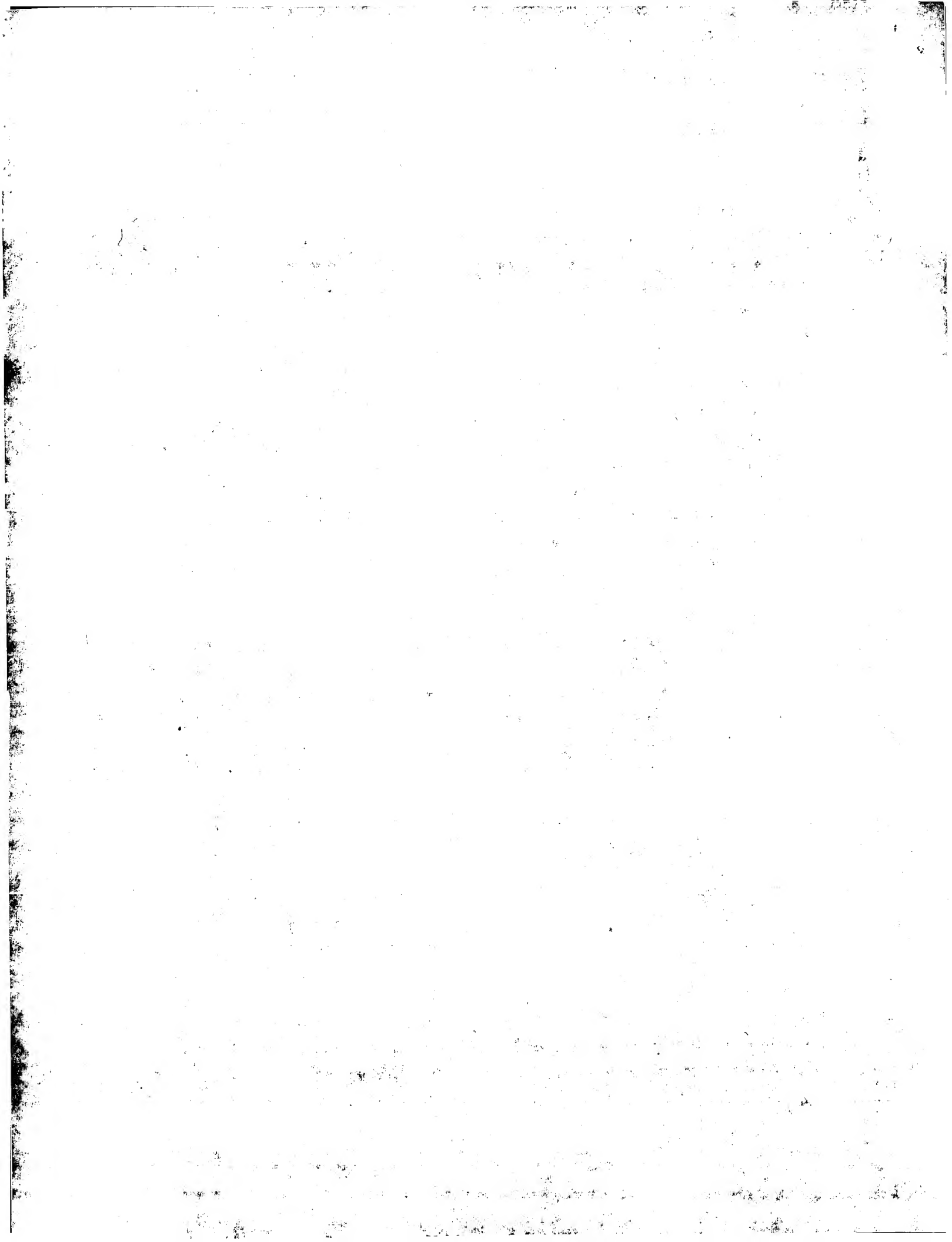
グリセリンにプロピレンオキシド/エチレンオキシド=25/75(重量比)となるような比率で付加重合せしめて水酸基価52.0 mEqKOH/gのポリエーテルトリオール(これをA-1とする)を得た。

次に、グリセリンにプロピレンオキシド、つづいてエチレンオキシドを付加せしめて水酸基価34 mEqKOH/g、末端1級水酸基70モルパーセントのポリエーテルポリオール(これをB-1とする)を得た。

更にグリセリンにプロピレンオキシドつづいてエチレンオキシドを、エチレンオキシド含有量が19重量パーセントとなるよう付加重合せしめて水酸基価56 mEqKOH/g、末端1級水酸基70モルパーセントのポリエーテルポリオール(これをC-1とする)を得た。

これら(A-1)、(B-1)、(C-1)をそれぞれ重量比で、(A-1)/(B-1)/(C-1)=70/15/15となるような割合でブレンドした。

-10-



この混合物 600 部、水 21.0 部、ミニコ L-1020
 (三井日曹ウレタン社品触媒) 1.26 部、SH-192
 (東レシリコン社製シリコン整泡剤) 6.0 部
 を 2 l のポリエチレン製容器に入れ、3000rpm
 で 30 秒間攪拌した後、U-28 (日東化成社製
 スタナスオクトエート) 0.60 部を加え、更に 5
 秒間攪拌し、直ちに TDI (トリレンジイソシアネ
 ート)-80/20 を化

学量論量 (NCO インデックス 1.00) 加えて、6
 秒間攪拌して、縦 400 mm、横 400 mm、高さ 100
 mm の 60℃ のアルミ製金型に注入してフォーム化
 を行い、次いでこの金型を 150℃ に設定したオー
 プン中に入れ 14 分間硬化させ、軟質モールド
 フォームを得た。その結果を第 1 表に示した。

実施例 2

ペンタエリスリトールにプロピレンオキサイド
 つづいてエチレンオキサイドを付加せしめて末端
 1 級水酸基 75 モルパーセント、水酸基価
 28 mEqKOH/g のポリエーテルポリオール (こ
 れを B-2 とする) を得た。

-11-

$65/35 = 2/1$ (重量比) を用い、金型温度を
 55℃ とした以外実施例 1 と同様にして軟質ポリ
 ウレタンフォームを得た。その結果を第 1 表に示
 した。

実施例 4.

グリセリンにプロピレンオキサイド/エチレン
 オキサイド = 40/60 (重量比) となるような
 比率で付加重合させた水酸基価 40 mEqKOH/g の
 ポリエーテルトリオール (これを A-2 とする)
 を得た。

$(A-2)/(B-1)/(C-1) = 70/20/10$ (重量
 比) の混合物 600 部、水 21.0 部、ミニコ L-1020
 0.38 部、L-5740M (日本ユニカー社製シリコ
 ーン整泡剤) 7.0 部、U-28 0.35 部及び化学
 量論量の TDI-80/20 を用いて金型温度を 55
 ℃ とした以外実施例 1 と同様にして軟質ポリウ
 レタンフォームを得た。その結果を第 1 表に示した。

実施例 5.

ペンタエリスリトールにプロピレンオキサイド/
 エチレンオキサイド = 25/75 (重量比) となる

-13-

$(A-1)/(B-2)/(C-1) = 70/20/10$ (重量
 比) の混合物 500 部、水 20.0 部、ミニコ L-1020
 1.2 部、SH-190 (東レシリコン社製シリ
 コーン整泡剤) 5.0 部、U-28 0.6 部及び化
 学量論量の TDI-80/20 とから、金型温度を
 65℃ とした以外実施例 1 と同様にして軟質ポリ
 ウレタンフォームを得た。その結果を第 1 表に示
 した。

実施例 3.

ペンタエリスリトールにプロピレンオキサイド
 とエチレンオキサイドとを用いてエチレンオキサ
 イド含有量が 15 重量パーセントとなるように付
 加せしめて水酸基価 48 mEqKOH/g、末端 1 級水
 酸基 60 モルパーセントのポリエーテルポリオー
 ル (これを C-2 とする) を得た。

$(A-1)/(B-1)/(C-2) = 80/15/5$ (重量
 比) の混合物 550 部、水 19.25 部、ミニコ L-1020
 1.2 部、SH-190 6.6 部、U-28 0.55 部、
 フレオン-11 (三井フロケミカル社品) 27.5
 部、及び化学量論量の TDI-80/20 / TDI-

-12-

ような比率で付加重合させた水酸基価 50.3 mEqKOH
 /g のポリエーテルテトラオール (これを A-3 と
 する) を得た。

$(A-3)/(B-1)/(C-1) = 70/15/15$ の混
 合物を用いた以外実施例 1 と同じ発泡処方、手順
 で軟質ポリウレタンフォームを得た。その結果を
 第 1 表に示した。

比較例 1.

$(A-1)/(B-1) = 80/20$ (重量比) の混合
 物 600 部を用いた以外は実施例 1 と同様の発泡
 方法でフォームを得た。その結果を第 1 表に示し
 た。

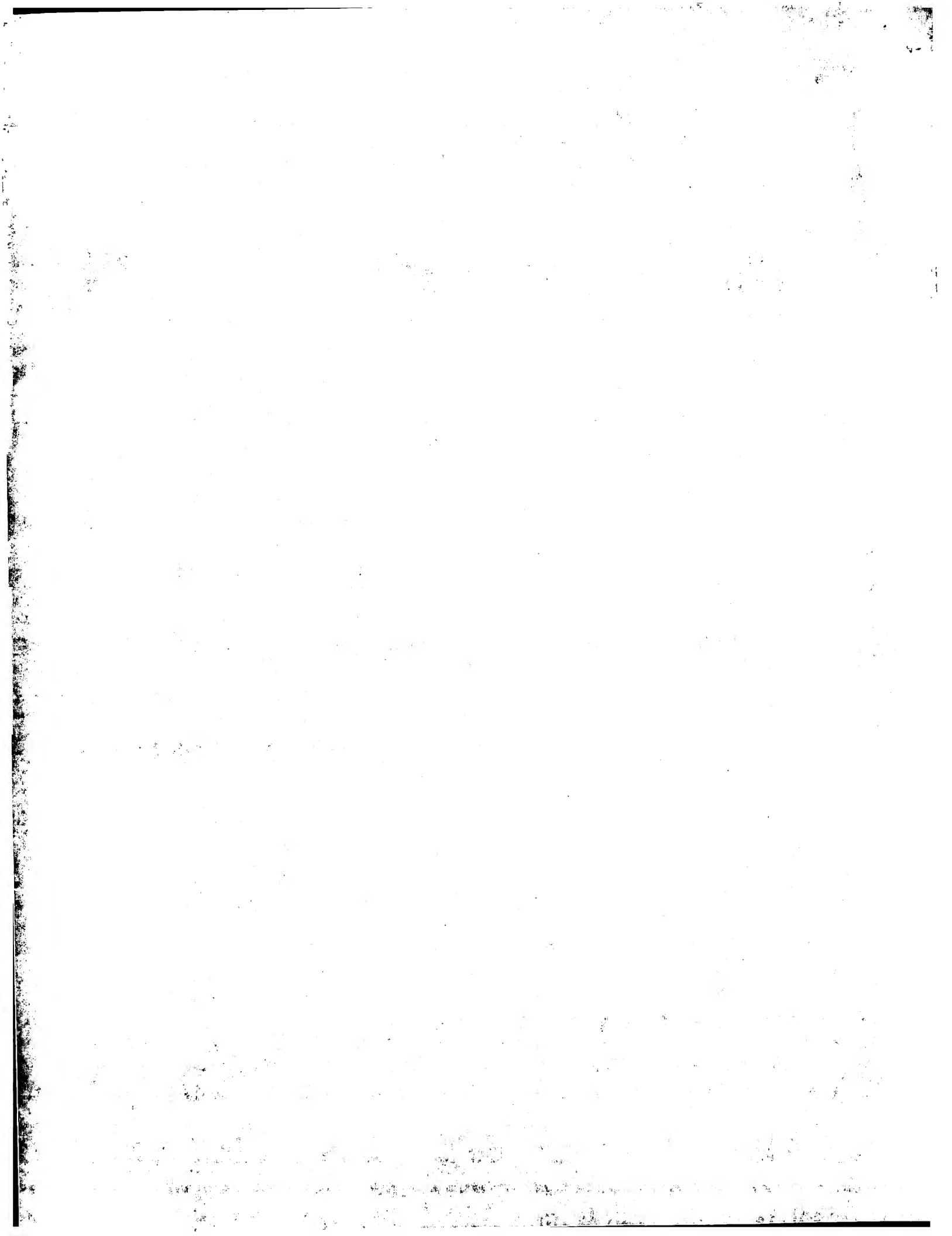
比較例 2.

$(A-1)/(B-2)/(C-1) = 75/8/17$ (重量
 比) の混合物 500 部を用いた以外は実施例 2 と
 同様の発泡処方、発泡方法でフォーム化を行った。
 その結果を第 1 表に示した。

比較例 3.

グリセリンにプロピレンオキサイド、つづいて
 エチレンオキサイドを付加せしめた水酸基価 56

-14-



10g KOH/g の EP-553 (三井日曹ウレタン社品)
500部、水20.0部、ミニコ L-1020 0.45部、
N-メチルモルホリン 0.5部、L-5740M 5.0
部、U-28 0.55部及び化学量論量の TDI-
80/20を用いて、実施例1と同様の方法でフ
ォームを得た。その結果を第1表に示した。

比較例4.

グリセリンにプロピレンオキサイドを付加せし
めた水酸基価56mg KOH/g の MN-3050 (三
井日曹ウレタン社製) 200部と C-1 の300部、
水 20.0部、ミニコ L-1020 0.50部、F-
242T (信越シリコン社製シリコン整泡剤)
5.0部、U-28、0.50部及び化学量論量の
TDI-80/20を用いて、実施例1と同様の方法
でフォームを得た。その結果を第1表に示した。

比較例5.

グリセリンにプロピレンオキサイド/エチレン
オキサイド=25/75 (重量比) となるような比
率で付加重合せしめて、水酸基価28mg KOH/g
のポリエーテルポリオール (これを A-1' とする)

を得た。

$(A-1')/(B-1)/(C-1)=70/15/15$ と
なるような割合で用いた以外、実施例1と同様な
方法でフォーム化を行った。その結果を第1表に
示した。

以上、実施例1~5、比較例1~5におけるフ
ォーム化結果及びフォーム物性を第1表に示した。

なお、フォーム物性は、フォーム化後、24時
間室温にて放置した後の測定値である。

第1表より本発明のポリヒドロキシ化合物を用
いることにより注入時金型温度特性に優れた、難
燃性のフォームが得られることが分った。

(以下余白)

第1表 フォーム化結果とフォーム物性

		実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ポリエーテル		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-1)	(A-1)			(A-1')
ポリオール(A)		70	70	80	70	70	80	75			70
ポリエーテル		(B-1)	(B-2)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-2)			(B-1)
ポリオール(B)		15	20	15	20	15	20	8			15
ポリエーテル		(C-1)	(C-1)	(C-2)	(C-1)	(C-1)		(C-1)		(C-1)	(C-1)
ポリオール(C)		15	10	5	10	15		17		60	15
EP-553									100		
MN-3050										40	
注入時金型温度(℃)		60	65	55	55	60	60	65	50	60	60
成型性	表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好		良好	スキャンセル 荒れ	
	フォーム内部の状態	良好	良好	良好	良好	良好	独立気泡 性強い	発 泡	良好 亀裂あり	亀裂あり	発 泡
物性	全密度 kg/m ³	35.8	32.8	32.1	34.9	36.1	33.5		35.8	36.2	
	25%ILD kg/314cm ²	14.3	12.8	9.8	14.4	15.0	7.6	途	15.9	15.2	途
	引張強さ kg/cm ²	1.10	1.01	1.00	1.03	1.11	0.95	中	1.31	1.40	中
	伸び %	135	152	142	160	115	190	で	202	195	で
	引裂強さ kg/cm	0.60	0.59	0.65	0.58	0.62	0.52	崩	0.99	0.98	崩
	反発弾性(コア) %	45	46	44	43	44	18	壊	46	48	壊
	50%永久歪 %	4.9	5.2	5.5	5.7	4.5	5.9		6.5	6.3	
MVSS-302 *1		SE	SE	SE	SE	SE	SE		B	B	

*1 米因自動車安全協会の難燃規制

B: 燃焼性、 SE: 自己消火性 (NB: 不燃性)

実施例 6.

A-1 にモノマーとしてアクリロニトリル、スチレンをグラフトさせた水酸基価 39.2m²KOH/g のポリマーポリオール（これを A-4 とする）を得た。

(A-4)/(B-1)/(C-1)=70/15/15（重量比）の混合物 600 部を用いた以外実施例 1 と同じ処方、発泡方法でフォームを得た。その結果を第 2 表に示した。

実施例 7.

B-1 にアクリロニトリルをグラフトさせて得た水酸基価 28m²KOH/g のポリマーポリオール（これを B-3 とする）と C-1 にアクリロニトリルをグラフトさせて得た水酸基価 48m²KOH/g のポリマーポリオール（これを C-3 とする）と A-1 との (A-1)/(B-3)/(C-3)=70/20/10（重量比）の混合物 600 部を用い、金型温度を 65℃とした以外実施例 1 と同じ処方、発泡方法でフォームを得た。その結果を第 2 表に示した。

-18-

ポリヒドロキシ化合物(A)、(B)、(C)として、これら(A)、(B)、(C)のポリエーテルポリオールからのポリマーポリオールを(A)、(B)、(C)それぞれの一部又は全量として使用した場合も、注入時金型温度特性に優れた難燃性の軟質ポリウレタンフォームが得られること、コールドキュアにより得られるフォームに比べ本発明により得られるフォームがクラッシングの必要性がない点で異なることが分った。

(以下余白)

比較例 6.

MN-3050 にモノマーとしてアクリロニトリルとスチレンをグラフトせしめて得た水酸基価 42.5m²KOH/g のポリマーポリオールを得た。その 200 部と C-1 を 300 部用いた以外は比較例 4 と同じ処方、発泡方法でフォームを得た。その結果を第 2 表に示した。

比較例 7. (高弾性ウレタンフォーム)

水酸基価 28m²KOH/g のポリマーポリオール POP-31/28（三井日曹ウレタン社品）280 部、水酸基価 34m²KOH/g の EP-330（三井日曹ウレタン社品）420 部、水 21.0 部、ジエタノールアミン 7.0 部、L-5309（日本ユニカー社製シリコン整泡剤）7.0 部、ミニコ L-1020 2.8 部、カオライザー 1（花王アトラス社品）2.8 部及び化学量論量の TDI-80/20 を用い硬化を 80℃で 10 分行った以外実施例 1 と同様にして高弾性ウレタンフォームを得た。

実施例 6、7、比較例 6、7 におけるフォーム化結果及びフォーム物性を第 2 表に示した。

-19-

第 2 表 フォーム結果とフォーム物性

	実 施 例		比 較 例	
	6	7	6	7
ポリエーテルポリオール (A) 又はポリマーポリオール	(A-4) 70	(A-1) 70		
ポリエーテルポリオール (B) 又はポリマーポリオール	(B-1) 15	(B-3) 20		
ポリエーテルポリオール (C) 又はポリマーポリオール	(C-1) 15	(C-3) 10	(C-1) 60	
POP-31/28				40
MN-3050 からのポリマーポリオール			40	
EP-330				60
注入時金型温度(℃)	60	65	60	60
成型性	良好	良好	スキャンセル 破裂	良好
表面状態	良好	良好	亀裂あり	良好
クラッシングの必要性	無	無	無	有
全密度 kg/m ³	36.1	35.8	37.1	41.8
25%ILD kg/314cm ²	19.5	16.4	18.6	15.2
引張強さ kg/cm ²	1.32	1.28	1.42	1.15
伸び %	120	148	175	124
引張強さ kg/cm	0.70	0.68	1.1	0.66
物 反発弾性(コアー) %	46	48	47	65
性 50% 永久歪	6.1	7.8	6.8	6.9
MV88-302	SE	SE	B	SE

特許出願人 三井日曹ウレタン株式会社

-21-

-20-

THIS PAGE BLANK (USPTO)